

26. 1. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

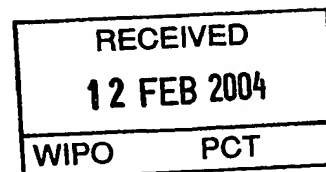
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   1 月 1 6 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 0 0 8 1 6 1  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 0 0 8 1 6 1 ]

出   願   人            帝 人 ファイバー株式会社  
Applicant(s):

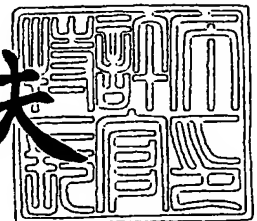
PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



2 0 0 4 年   1 月 1 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P36583

【提出日】 平成15年 1月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D01D 6/62  
C08G 63/82

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人ファイバー株式会  
社 松山事業所内

【氏名】 小西 正洋

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人ファイバー株式会  
社 松山事業所内

【氏名】 服部 啓次郎

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人ファイバー株式会  
社 松山事業所内

【氏名】 益田 剛

【発明者】

【住所又は居所】 愛媛県松山市北吉田町 7 7 番地 帝人ファイバー株式会  
社 松山事業所内

【氏名】 逢坂 浩幸

【特許出願人】

【識別番号】 000003001

【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代理人】

【識別番号】 100077263

【弁理士】

【氏名又は名称】 前田 純博

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099678

【弁理士】

【氏名又は名称】 三原 秀子

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010250

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701951

【包括委任状番号】 0203001

【プルーフの要否】 要

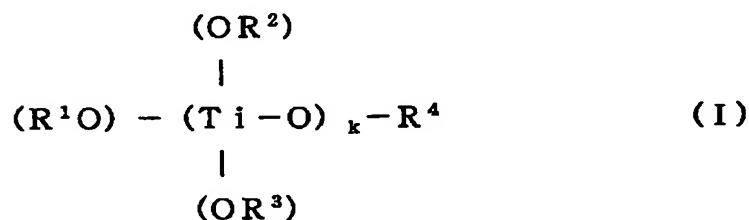
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル繊維及びそれからなる仮撚加工糸

【特許請求の範囲】

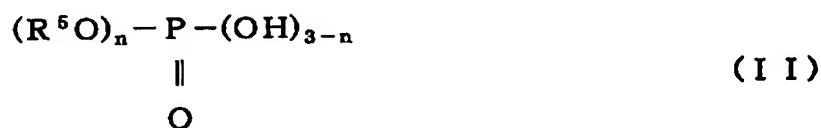
【請求項 1】 ポリエステルを溶融紡糸して引き取られた、単糸繊度が 0.1～1.0 d t e x である繊維において、該ポリエステルが、下記式 (I) で表されるチタン化合物と下記式 (II) で表されるリン化合物との反応生成物からなる触媒の存在下に重縮合して得られるポリエステルであることを特徴とするポリエステル繊維。

【化 1】



(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、それぞれ同一もしくは異なって、アルキル基またはフェニル基であり、k は 1～4 の整数である。なお、k が 2～4 の場合には、複数の R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> は、それぞれ同一であっても異なってもよい。)

【化 2】



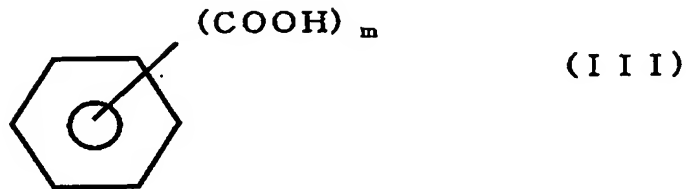
(R<sup>5</sup>は、炭素原子数 1～20 個のアルキル基または炭素原子数 6～20 個のアリール基であり、n は 1 または 2 である。)

【請求項 2】 チタン化合物とリン化合物との配合割合が、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率として 1.0～3.0 の範囲にある請求項 1 記載のポリエステル繊維。

【請求項 3】 ポリエステルが、チタン化合物を予め下記一般式 (III) で表される多価カルボン酸および／またはその酸無水物と反応モル比 (2:1)～(2:5) の範囲で反応させた後にリン化合物と反応させた反応生成物を触媒と

して重縮合して得られるポリエステルである請求項1又は2記載のポリエステル繊維。

【化3】



(mは2～4の整数である。)

【請求項4】 リン化合物が、モノアルキルホスフェートである請求項1～3のいずれかに記載のポリエステル繊維。

【請求項5】 ポリエステルが、ポリエチレンテレフタレートである請求項1～4のいずれかに記載のポリエステル繊維。

【請求項6】 ポリエステル繊維が、2500～4000m/分で引き取った繊維である請求項1～5のいずれかに記載のポリエステル繊維。

【請求項7】 ポリエステル繊維の複屈折率が、0.03～0.06である請求項1～6のいずれかに記載のポリエステル繊維。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載のポリエステル繊維を延伸仮撚加工してなる仮撚加工糸。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、単糸繊度が0.1～1.0d texであるポリエステル繊維およびそれからなる仮撚加工糸に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、1d tex以下のポリエステル細繊度繊維を用いた織編物やそれからなる繊維製品は、柔らかく、スエード調の風合いが得られたため、盛んに用いられるようになった。また、上記繊維を延伸仮撚加工したポリエステル仮撚加工糸は、これを布帛にした時、風合いが柔らかいだけでなく、保温性、吸水、吸湿性など

にも優れているので、衣料をはじめ、インテリア、車輛の内装・シートなど幅広い用途で使われるようになってきた。かかる細繊度のポリエステル繊維は製糸が難しく、従来様々な方法が提案されている（例えば、特許文献1など）。

#### 【0003】

しかしながら、通常のポリエステルの溶融紡糸においては、紡糸時間の経過と共に、紡糸口金吐出孔周辺に異物（以下、単に口金異物と称する場合もある）が発現し、付着・堆積し、溶融ポリマーの正常な流れを阻害し、吐出糸条の屈曲、ピクツキ、旋回等（以下、単に異常吐出現象と称する場合もある）が進行し、ついには吐出ポリマー糸条が紡糸口金面に付着して断糸するという現象が起こる。

#### 【0004】

特に、前述したような、単糸繊度が1 d t e x以下といった細繊度のポリエステル繊維を紡糸引き取りする際には、該口金異物が溶融ポリマー吐出状態に及ぼす影響が大きく、短時間で異常吐出現象が発生して、毛羽が多発するにとどまらず、頻繁に断糸がおこり、連続して紡糸運転することが困難となる。また、冷却・固化の過程で繊維構造斑が発生し、得られたポリエステル繊維は品質斑を内在したものとなり、該繊維を延伸仮撚加工に供した場合、これが毛羽、断糸を多発する原因となる。

#### 【0005】

このような口金異物の付着・堆積原因は、ポリエステル中に存在するアンチモンに起因することが知られているが、そのアンチモンは、ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートの触媒として、優れた重縮合触媒性能を有する、また色調の良好なポリエステルが得られるなどの理由から、最も広く使用されているアンチモン系触媒に由来するものであり、通常のポリエステル中には必然的に存在している。

#### 【0006】

これに対して、該アンチモン化合物以外の重縮合触媒、例えば、チタンテトラブトキシドのようなチタン化合物を用いることも考えられるが、このようなチタン化合物を使用した場合、上記のような、口金異物の付着・堆積は減少するものの、ポリエステル自身の黄色味が強くなり、ポリエステル繊維として衣料用途に

使用できない色調となるという問題がある。

【0007】

【特許文献1】

特許第3043414号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記従来技術を背景になされたもので、その目的は、色調に優れ、安定した延伸仮撚加工が可能であり、毛羽のない極めて品質の高い仮撚加工糸が得られるポリエステル繊維を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

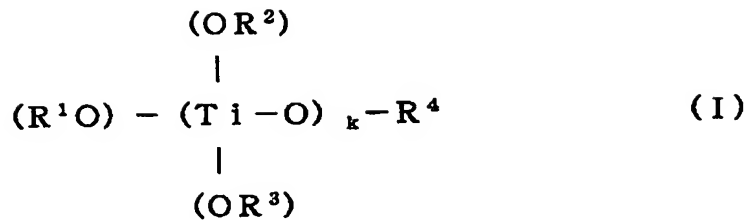
本発明者らは、上記目的を達成するため検討したところ、ポリエステルの重縮合触媒を適正化することによって、単糸繊度が1 d t e x以下といったポリエステル繊維の紡糸にもかかわらず、安定した製糸が可能であり、繊維構造斑の少ないポリエステル繊維を得られることがわかった。このため、該ポリエステル繊維を仮撚加工しても、断糸がほとんど発生せず、毛羽の少ない高い品質の仮撚加工糸が得られることを見出した。しかも、該ポリエステル繊維は色調にも優れたものであった。

【0010】

すなわち、本発明によれば、ポリエステルの熔融紡糸して引き取られた、単糸繊度が0.1～1.0 d t e xである繊維において、該ポリエステルが、下記式(I)で表されるチタン化合物と下記式(II)で表されるリン化合物との反応生成物からなる触媒の存在下に重縮合して得られるポリエステルであることを特徴とするポリエステル繊維が提案される。

【0011】

## 【化4】

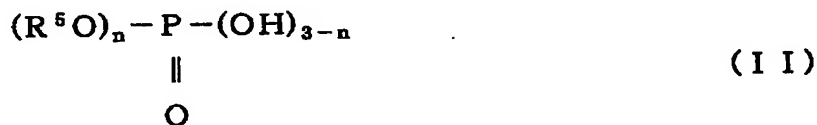


## 【0012】

(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、それぞれ同一もしくは異なって、アルキル基またはフェニル基であり、kは1～4の整数である。なお、kが2～4の場合には、複数のR<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ同一であっても異なってもよい。)

## 【0013】

## 【化5】



## 【0014】

(R<sup>5</sup>は、炭素原子数1～20個のアルキル基または炭素原子数6～20個のアリール基であり、nは1または2である。)

## 【0015】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のポリエステル繊維は、ポリエステルの溶融紡糸して引き取られた、単糸繊維度が0.1～1.0 d t e xの繊維である。上記ポリエステル繊維としては、2500～4000 m/分で引き取られた繊維が好ましく、より好ましくは2500～3500 m/分で引き取られたものである。

## 【0016】

本発明においては、上記ポリエステルが、前述した式(I)で表されるチタン化合物と式(II)で表されるリン化合物との反応生成物からなる触媒の存在下に重縮合して得られるポリエステルであることが肝要である。これによって、極め



て紡糸が難しい、単糸織度が 1 d t e x 以下といった細織度のポリエステル繊維であるにもかかわらず、安定した製糸が可能であり、繊維構造斑の少ないポリエステル繊維とすることができる。このため、該ポリエステル繊維を仮撚加工に供しても、断糸がほとんど発生せず、毛羽の少ない品位の高い仮撚加工糸が得ることができる。しかも、上記ポリエステルから得られた細織度のポリエステル繊維は色調にも優れている。

#### 【0017】

上記チタン化合物 (I) としては、具体的には、チタントトラプトキシド、チタントライソプロポキシド、チタントラプロポキシド、チタントラエトキシドに例示されるチタントラアルコキシド、オクタアルキルトリチタネート、ヘキサアルキルジチタネートなどのアルキルチタネートを挙げることができるが、なかでも本発明において使用されるリン化合物との反応性の良好なチタントラアルコキシドを用いることが好ましく、特にチタントトラプトキシドを用いることが好ましい。

#### 【0018】

一方、上記リン化合物 (II) としては、具体的には、モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノ $n$ -プロピルホスフェート、モノ $n$ -ブチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノヘプチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノノニルホスフェート、モノデシルホスフェート、モノドデシルホスフェート、モノラウリルホスフェート、モノオレイルホスフェート、モノテトラコシルホスフェート、モノフェニルホスフェート、モノベンジルホスフェート、モノ(4-メチルフェニル)ホスフェート、モノ(4-エチルフェニル)ホスフェート、モノ(4-プロピルフェニル)ホスフェート、モノ(4-ドデシルフェニル)ホスフェート、モノトリルホスフェート、モノキシリルホスフェート、モノビフェニルホスフェート、モノナフチルホスフェートおよびモノアントリルホスフェートなどのモノアルキルホスフェートまたはモノアリールホスフェート、並びに、ジエチルホスフェート、ジプロピルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジヘキシルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジデシルホスフェート、ジラウリルホスフェート、ジオレイルホスフェート、ジテトラ

コシルホスフェート、ジフェニルホスフェートなどのジアルキルホスフェートまたはジアリールホスフェートを例示することができる。なかでも、上記式 (II) において  $n$  が 1 であるモノアルキルホスフェートまたはモノアリールホスフェートが好ましい。

#### 【0019】

これらのリン化合物は、混合物として用いてもよく、例えばモノアルキルホスフェートとジアルキルホスフェートの混合物、モノフェニルホスフェートとジノフェニルホスフェートの混合物を、好ましい組み合わせとして挙げるができる。特に混合物中、モノアルキルホスフェートが全混合物量を基準として 50% 以上、特に 90% 以上を占めるような組成とするのが好ましい。

#### 【0020】

上記式 (I) のチタン化合物と上記式 (II) のリン化合物との反応生成物の調整方法は特に限定されず、例えば、グリコール中で加熱することにより製造することができる。すなわち、該チタン化合物と該リン化合物とを含有するグリコール溶液を加熱すると、グリコール溶液が白濁して析出物が発生する。この析出物をポリエステル製造用の触媒として用いればよい。

#### 【0021】

ここで用いることのできるグリコールとしては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール等を例示することができるが、得られた触媒を用いて製造するポリエステルの構成するグリコール成分と同じものを使用することが好ましい。例えば、ポリエステルがポリエチレンテレフタレートである場合にはエチレングリコール、ポリトリメチレンテレフタレートである場合には 1, 3-プロパンジオール、ポリテトラメチレンテレフタレートである場合にはテトラメチレングリコールをそれぞれ用いることが好ましい。

#### 【0022】

なお、前記触媒は式 (I) のチタン化合物、式 (II) のリン化合物及びグリコールの 3 者を同時に混合し、加熱する方法によっても製造することができる。しかし、加熱により式 (I) のチタン化合物と式 (II) のリン化合物とが反応して

グリコールに不溶の析出物が反応生成物として析出するので、この析出までの反応は均一な反応であることが好ましい。したがって、効率よく反応析出物を得るためには、式 (I) のチタン化合物と式 (II) のリン化合物とのそれぞれについて予めグリコール溶液を調整し、その後、これらの溶液を混合し加熱する方法により製造することが好ましい。

#### 【0023】

また、加熱時の温度は、反応温度が余りに低すぎると、反応が不十分となったり反応に過大な時間を要したりするので、均一な反応により効率よく反応析出物を得るには、50℃～200℃の温度で反応させることが好ましく、反応時間は1分間～4時間が好ましい。なかでも、グリコールとしてエチレングリコールを用いる場合には50℃～150℃、ヘキサメチレングリコールを用いる場合には100℃～200℃の範囲がより好ましい温度であり、また、反応時間は30分間～2時間がより好ましい範囲である。

#### 【0024】

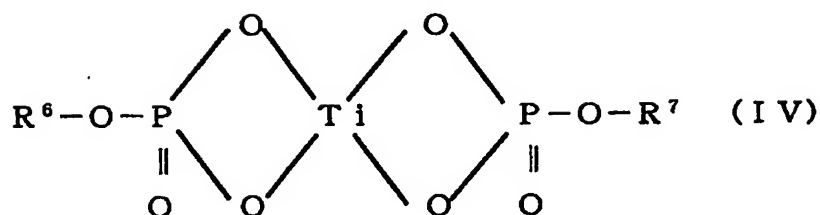
グリコール中で加熱する式 (I) のチタン化合物と式 (II) のリン化合物との配合割合は、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率として1.0～3.0の範囲にあることが好ましく、さらに1.5～2.5であることが好ましい。該範囲内にある場合には、リン化合物とチタン化合物とがほぼ完全に反応して未完全な反応物が存在しなくなるので、該反応生成物をそのまま使用しても得られるポリエステルの色相改善効果は良好であり、また、過剰な未反応のリン化合物もほとんど存在しないので、ポリエステル重合反応性を阻害することがなく生産性も高いものとなる。

#### 【0025】

上記の触媒においては、前記式 (I) (但し、 $k=1$ ) のチタン化合物と、式 (II) のリン化合物成分との反応生成物は、下記 (IV) により表される化合物を含有するものが好ましい。

#### 【0026】

【化6】



【0027】

(ただし、式 (IV) 中の  $\text{R}^6$  および  $\text{R}^7$  基は、それぞれ独立に、前記チタン化合物の  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  および前記リン化合物の  $\text{R}^5$  のいずれか 1 つ以上に由来する 2 ～ 10 個の炭素原子を有するアルキル基、または、6 ～ 12 個の炭素原子を有するアリール基である。)

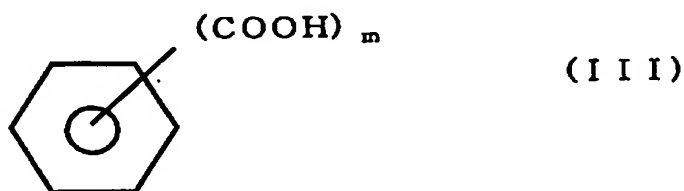
式 (IV) で表されるチタン化合物とリン化合物との反応生成物は、高い触媒活性を有しているので、これを用いて得られるポリエステルは、良好な色調 (低い  $b$  値) を有し、実用上十分に低いアセトアルデヒド、残留金属および環状三量体の含有量を有し、かつ実用上十分なポリマー性能を有する。なお、該式 (IV) で表される反応生成物は 50 質量% 以上含まれていることが好ましく、70 質量% 以上含まれることがより好ましい。

【0028】

本発明においては、チタン化合物を予め下記一般式 (III) で表される多価カルボン酸および／またはその酸無水物と反応モル比 (2 : 1) ～ (2 : 5) の範囲で反応させた後、リン化合物と反応させた反応生成物を用いることがより好ましい。

【0029】

【化7】



【0030】

(ただし、 $m$ は2～4の整数である。)

かかる多価カルボン酸およびその無水物としては、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸およびこれらの無水物を好ましく、特にチタン化合物との反応性がよく、また得られる反応生成物とポリエステルとの親和性が高いことから、トリメリット酸無水物が好ましい。

#### 【0031】

該チタン化合物と多価カルボン酸またはその無水物との反応は、前記多価カルボン酸またはその無水物を溶媒に混合してその一部または全部を溶媒中に溶解し、この混合液にチタン化合物を滴下し、 $0^{\circ}\text{C}$ ～ $200^{\circ}\text{C}$ の温度で少なくとも30分間、好ましくは $30\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度で40～90分間行われる。この際の反応圧力には特に制限はなく、常圧で充分である。なお、このときの溶媒としては、多価カルボン酸またはその無水物の一部または全部を溶解し得るものから適宜選択すればよい。なかでも、エタノール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ベンゼン、キシレンなどが好ましく使用される。

#### 【0032】

この反応におけるチタン化合物と式(III)の化合物またはその無水物とのモル比は適宜に選択することができるが、チタン化合物の割合が多すぎると、得られるポリエステルの色調が悪化したり軟化点が低下したりする傾向があり、逆にチタン化合物の量が少なすぎると重縮合反応が進みにくくなる傾向があるため、チタン化合物と多価カルボン酸化合物またはその無水物との反応モル比は、(2:1)～(2:5)とすることが好ましい。

#### 【0033】

この反応によって得られる反応生成物は、そのまま前述のリン化合物との反応に供してもよく、あるいはこれをアセトン、メチルアルコールおよび／または酢酸エチルなどで再結晶して精製した後にリン化合物と反応させてもよい。

#### 【0034】

本発明において、上記反応生成物の存在下にポリエステルを重縮合するにあたっては、上記のようにして得た析出物を含むグリコール液は、析出物とグリコー

ルとを分離することなくそのままポリエステル製造用触媒として用いてもよく、遠心沈降処理または濾過などの手段により析出物を分離した後、該析出物を再結晶剤、例えばアセトン、メチルアルコールおよび／または水などにより再結晶して精製した後、この精製物を該触媒として用いてもよい。なお、該触媒は、固体 NMR および XMA の金属定量分析で、その構造を確認することができる。

#### 【0035】

本発明において、ポリエステルポリマーを得るに当たっては、上記析出物は重縮合反応時に反応系内に存在していればよい。このため該析出物の添加は、原料スラリー調製工程、エステル化工程、液相重縮合工程等のいずれの工程で行ってもよい。また、触媒全量を一括添加しても、複数回に分けて添加してもよい。

#### 【0036】

また、重縮合反応では、必要に応じてトリメチルホスフェートなどのリン安定剤をポリエステル製造における任意の段階で加えてもよく、さらに酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、蛍光増白剤、艶消剤、整色剤、消泡剤その他の添加剤などを配合してもよい。

#### 【0037】

さらに、得られるポリエステルの色相の改善補助をするために、ポリエステルの製造段階において、アゾ系、トリフェニルメタン系、キノリン系、アントラキノン系、フタロシアニン系等の有機青色顔料等、無機系以外の整色剤を添加することもできる。

#### 【0038】

次に、前記の触媒を用いて、芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体と、脂肪族グリコール（アルキレングリコール）又はそのエステル形成性誘導体とから芳香族ジカルボン酸のアルキレングリコールエステル及び／又はその低重合体を製造し、前記の触媒を用い、これを重縮合させてポリエステルの製造する方法について説明する。

#### 【0039】

ポリエステルの出発原料となる芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカル

ボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を用いることができる。

#### 【0040】

もう一方の出発原料となる脂肪族グリコールとしては、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコールを用いることができる。

#### 【0041】

また、ジカルボン酸成分として、芳香族ジカルボン酸とともに、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸など又はそのエステル形成性誘導体を原料として使用することができ、ジオール成分としても脂肪族ジオールとともに、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環式グリコール、ビスフェノール、ハイドロキノン、2, 2-ビス(4- $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン類などの芳香族ジオールなどを原料として使用することができる。

#### 【0042】

さらに、トリメシン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能性化合物を原料として使用することができる。

#### 【0043】

上記の芳香族ジカルボン酸のアルキレングリコールエステル及び／又はその低重合体は、いかなる方法によって製造されたものであってもよいが、通常、芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とアルキレングリコール又はそのエステル形成性誘導体とを加熱反応させることによって製造される。

#### 【0044】

例えば、ポリエチレンテレフタレートの前原料であるテレフタル酸のエチレングリコールエステル及び／又はその低重合体について説明すると、テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応させるか、テレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応させるか、又はテレフ

タル酸にエチレンオキサイドを付加反応させる方法が一般に採用される。

#### 【0045】

次に、本発明における重縮合触媒の存在下に、上記で得られた芳香族ジカルボン酸のアルキレングリコールエステル及び／又はその低重合体を、減圧下で、かつポリエステルポリマーの融点以上分解点未満の温度（通常 $240^{\circ}\text{C}\sim 280^{\circ}\text{C}$ ）に加熱することにより重縮合させる。この重縮合反応では、未反応の脂肪族グリコール及び重縮合で発生する脂肪族グリコールを反応系外に留去させながら行われることが望ましい。

#### 【0046】

重縮合反応は、1槽で行ってもよく、複数の槽に分けて行ってもよい。例えば、重縮合反応が2段階で行われる場合には、第1槽目の重縮合反応は、反応温度が $245\sim 290^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $260\sim 280^{\circ}\text{C}$ 、圧力が $100\sim 1\text{ kPa}$ 、好ましくは $50\sim 2\text{ kPa}$ の条件下で行われ、最終第2槽での重縮合反応は、反応温度が $265\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $270\sim 290^{\circ}\text{C}$ 、反応圧力は通常 $10\sim 1000\text{ Pa}$ で、好ましくは $30\sim 500\text{ Pa}$ の条件下で行われる。

#### 【0047】

このようにして、本発明の触媒を用いてポリエステルを製造することができるが、この重縮合工程で得られるポリエステルは、通常、熔融状態で押し出しながら、冷却後、粒状（チップ状）のものとなす。

#### 【0048】

本発明においては、ポリエステル繊維の複屈折率（ $\Delta n$ ）を $0.03\sim 0.06$ とするのが、延伸仮撚加工での断糸や毛羽の発生をさらに抑制できる点で、より好ましい。上記の複屈折率は、熔融紡糸での引き取り速度を前述のように $2500\sim 4000\text{ m/分}$ とすることにより達成できる。

#### 【0049】

上記ポリエステル繊維のその他の物性としては、イブネス $U\%$ が $0.8\%$ 以下、密度が $1.345\sim 1.370\text{ g/cm}^3$ 、温水（ $65^{\circ}\text{C}$ ）収縮率が $25\sim 55\%$ 、最大点強度が $1.5\sim 3.0\text{ cN/dtex}$ 、破断伸度が $90\sim 160\%$ 、一次降伏応力が $0.25\sim 0.70\text{ cN/dtex}$ 、熱応力ピーク値が $0.1$



～0.2 cN/dtex、熱応力ピーク温度が繊維を構成するポリエステルガラス転移温度 ( $T_g$ ) より0～10℃高いことが好ましい。このような物性を有するポリエステル繊維とすることにより、安定した延伸仮撚加工が可能であり、より優れた均染性、加工糸物性を有する加工糸を得ることができる。

#### 【0050】

以上に述べた本発明のポリエステル繊維は、例えば以下の方法によって製造することができる。

#### 【0051】

ポリエステルの固有粘度 (35℃のオルソクロロフェノール溶液を溶媒として使用し測定) は、通常衣料用布帛素材として使用されるポリエステルと同じ程度の固有粘度0.45～0.70のもので良いが、単糸繊度が0.1～1.0 dtexである細繊度繊維の熔融紡糸には、固有粘度0.50～0.67の範囲のものをを用いるのが望ましい。

#### 【0052】

前記のペレット状となしたポリエステルの常法で乾燥し、スクリュウ押出機を備えた通常の熔融紡糸設備で熔融し、該ポリエステルの融点 ( $T_m$ ) よりも40～70℃高い温度に加熱し、紡糸パック内にて濾過して、紡糸口金から吐出する。濾過する際の濾過層内の滞留時間は、該ポリエステル熔融物が冷却固化された後の固有粘度 ( $\eta_f$ ) が0.50～0.60、より好ましくは0.55～0.58となるようにするのが望ましい。また、吐出孔1孔当りの断面積は $7 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ 、該吐出孔の長さ (L) と直径 (D) との比 (以下L/Dと称する) は4～10の範囲および吐出孔1孔当りの吐出量は0.06～0.20 g/分の範囲が、吐出ポリマー流を安定にする上で望ましい。

#### 【0053】

次いで、熔融吐出した紡出糸条を、冷却しないように保温した雰囲気中を通過させた後、クロスフロー式紡糸筒からの冷却風 (温度は約25℃が好ましい) で冷却し、メタリングノズル式の給油集束装置などのガイドで油剤を付与し、フィラメント束として集束し、インターレースノズルにより交絡を付与し、前述の速度で引き取る。

## 【0054】

この際、紡糸口金面から0～40mmの距離内を、吐出されたポリエステル熔融物の冷却が遅延されるように、雰囲気温度が100～300℃の範囲となるよう加熱することにより、より安定した紡糸を行うことができ好ましい。また、紡糸口金吐出面から350～500mmの位置でフィラメント束を収束することにより、吐出ポリマー糸条の揺らぎを小さくでき、得られたポリエステル繊維の単糸断面の均斉性（イブネスU%）をより向上でき、好ましい。

## 【0055】

本発明のポリエステル繊維からは、これを延伸仮撚加工して、毛羽などが極めて少ない品質に優れた仮撚加工糸とすることができる。

## 【0056】

上記仮撚加工糸の物性としては、全撚縮率TCが2～5%、熱水収縮率FSが2.5～4.5%、破断強度が2.5～4.5cN/dtex、破断伸度が15～35%であることが好ましい。かかる物性の仮撚加工糸は、細繊度でありながら、毛羽、未解撚スポットが少なく均斉性（染斑）にすぐれている。

## 【0057】

上記の仮撚加工糸を製造する方法としては、例えば、図1に示すような工程を用いて製造することができる。また、その際、下記条件で、延伸仮撚加工を行うことが好ましい。

## 【0058】

先ず、ポリエステル繊維に、仮撚加工糸で測定した交絡度が50～90個/m、好ましくは60～80個/m、となるように空気交絡を施す。この際、かかる空気交絡は、例えばインターレースノズル（図1の4）を通すことにより付与できる。これにより、繊維全体にわたり均一な撚りおよび延伸を付与できる。

## 【0059】

次に、延伸仮撚ヒーター内の滞留時間を0.052～0.300sec、該ヒーター出口での走行フィラメント糸条の温度が該ポリエステル重合体のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）より90～140℃高い温度となるようにして、延伸倍率1.40～1.70倍で延伸仮撚加工して仮撚加工糸とする。

## 【0060】

この際、例えば、摩擦仮撚具（図1の7）などを用いて延伸仮撚加工を行う。延伸倍率は1.40～1.70倍とするのが好ましく、より好ましくは1.5～1.6倍、とする。これにより、未解撚スポット、染斑などの発生を抑制できる。

## 【0061】

また、延伸仮撚ヒーター（図1の5）出口での走行フィラメント糸条の温度が、ポリエステル重合体のガラス転移温度（ $T_g$ ）より90～140℃、好ましくは110～130℃、高い温度であり、走行フィラメント糸条の該ヒーター内滞留時間が0.052～0.300sec、好ましくは0.060～0.150sec、となるように熱処理を行う。延伸仮撚ヒーター出口での走行フィラメント糸条温度は、市販の非接触型走行物温度計（例えば帝人エンジニアリング（株）のH-7508）を用いて、延伸仮撚中の走行糸条で測定することができる。また、ヒーター長が1.0～2.5mのものが好ましい。

## 【0062】

次に、延伸仮撚加工後のポリエステル繊維に、油剤を付与することが好ましい。通常の仮撚加工糸には重量基準で0.5～1重量%程度の油剤（主成分鉱物油）が付与されが、単糸繊度が0.5dtex以下で、フィラメント数が100以上の場合、油剤が各フィラメント表面を均等に覆うようにするためには、1.3～3.0重量%、好ましくは1.5～2.3重量%の油剤を付与するのが望ましい。これにより、撚糸、整経、製編、製織工程など後工程における糸解舒性不良あるいはガイド類との抵抗を小さくでき、同時に、後工程のガイド類への油剤スカム蓄積を抑制できる。仕上げ油剤の付与は図1の10に示すような、ローラー式あるいは計量ノズル式油剤アプリーケーターで付与すれば良い。

## 【0063】

得られた仮撚加工糸を、巻取張力（測定位置：図1の12）を0.05～0.30cN/dtex、好ましくは0.12～0.23cN/dtex、速度を500～1200m/分、好ましくは600～1000m/min、で巻き取る（図1の14）。これにより、高い巻取張力によりパッケージの巻締めや、紙管の

潰れが発生して、仮撚加工糸パッケージの内外層における糸品質差が生ずるのを抑えることができる。また、または、仮撚具上での糸揺れ、いわゆるサージング現象が発生せず、正常な巻き取りが可能となる。また未解撚スポットの発生を抑制できる。

#### 【0064】

なお、延伸仮撚加工に用いる仮撚具は、硬度75～95度、厚さ5～12mmのウレタンディスクを3軸に配列した摩擦仮撚型ディスクユニットを好ましく用いることができる。該ディスクの回転軸に対し、糸条の走行角度が30～45度となるようにして延伸仮撚を施すのが好ましい。また、仮撚数(回/m)を $(25000 \sim 35000) / (\text{仮撚加工糸の繊度 (d t e x)})^{1/2}$ となるように仮撚条件を設定すると、毛羽の発生をより低減することができるので好ましい。

#### 【0065】

##### 【実施例】

以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例における各項目は次の方法で測定した。

##### (1) チタン金属元素含有量、リン元素含有量

粒状のポリエステル試料をアルミ板上で加熱溶融した後、圧縮プレス機で平坦面を有する試験成型体を作成し、理学電気工業株式会社製蛍光X線測定装置3270Eを用いてチタン金属元素含有量およびリン元素含有量を測定した。

##### (2) 口金異物高さ

各実施例に示す方法、条件で溶融紡糸を行い、3、6、9日後に紡糸口金表面に離型剤を吹き付けて、吐出ポリマーが付着しないようにして、紡糸口金を取り外し、顕微鏡にて吐出孔周辺に付着・堆積した口金異物の高さを測定した。全ての吐出孔について口金異物の高さを測定し、それらの平均値で表した。

##### (3) 固有粘度

オルソクロロフェノールを溶媒として使用し35℃で測定した。

##### (4) 複屈折率( $\Delta n$ )

オリンパスBH-2偏光顕微鏡を使用し、コンペンセーター法により単糸のレターデーションと糸径を測定し、複屈折率を求めた。

## (5) 密度

密度が $1.276 \sim 1.416$ の範囲内になるように調整したn-ヘプタン／四塩化炭素混合液を使用し、密度勾配管法により測定した。

## (6) 紡糸断糸

実施例の条件で、1 錘建ての熔融紡糸機を1 週間連続運転し、人為的あるいは機械的要因に起因する断糸を除き、その間に発生した断糸回数を記録し、1 錘・1 日当たりの断糸回数を計算し、紡糸断糸とした。

(7) ポリエステル重合体のガラス転移温度 ( $T_g$ )

規定量のポリエステル重合体をアルミサンプルパンに封入し、DSC測定装置にて、窒素気流下に室温 $\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で $280^\circ\text{C}$ まで昇温し、2 分間保持した後、直ちに取っだして、窒素雰囲気中で急冷し、ポリマーがアモルファス状態で固まったサンプルパンを作成した。それを再度、上記の条件で昇温し、昇温曲線からガラス転移温度を測定した。

## (8) 走行フィラメント糸条の温度

帝人エンジニアリング (株) 製の非接触走行物温度計 (H-7508) を用いて延伸仮撚ヒーター出口の走行フィラメント糸条の温度を測定した。

## (9) 交絡度

ロッシェルド式インターレース測定器を使用して1 m当りの交絡数を測定した。この測定を10 回実施し、その平均値で表した。

## (10) 毛羽

東レ (株) 製DT-104 型毛羽カウンター装置を用いて、仮撚加工糸を500 m/分の速度で20 分間連続測定して発生毛羽数をカウントし、 $10^6\text{m}$ あたりの個数で表記した。

## (11) 全捲縮率TC (%)

極細仮撚加工糸に $0.044\text{ cN/dtex}$  ( $50\text{ mg/デニール}$ ) の張力を掛けてカセ枠に巻き取り、約 $3300\text{ dtex}$ のカセを作る。カセ作成後、カセの一端に $0.00177\text{ cN/dtex} + 0.177\text{ cN/dtex}$  ( $2\text{ mg/デニール} + 200\text{ mg/デニール}$ ) の荷重を負荷し、1 分間経過後の長さ $L_0$  (cm) を測定する。次いで、 $0.177\text{ cN/dtex}$  ( $200\text{ mg/デニール}$ )

) の荷重を除去した状態で、100℃の沸水中にて20分間処理する。沸水処理後0.00177 cN/dtex (2mg/デニール) の荷重を除去し、24時間自由な状態で自然乾燥する。自然乾燥した試料に、再び0.00177 cN/dtex + 0.177 cN/dtex (2mg/デニール + 200mg/デニール) の荷重を負荷し、1分間経過後の長さL1 (cm) を測定する。次いで、0.177 cN/dtex (200mg/デニール) の荷重を除去し、1分間経過後の長さL2を測定し、次の算式で撚縮率を算出した。この測定を10回実施し、その平均値で表した。

$$\text{撚縮率 TC (\%)} = [(L1 - L2) / L0] \times 100$$

#### (12) 破断強度、破断伸度

(株) 島津製作所製テンシロン引張試験機を用いて試料長20cm、伸長伸度20%/分の条件で引張試験を行い荷重・伸張曲線をから求めた。

#### (13) 仮撚加工断糸回数 (回数/Ton)

実施例の条件で、延伸仮撚加工機を1週間連続運転し(10kg巻未延伸ポリエステル糸パッケージを延伸仮撚加工し、5kg巻仮撚加工糸パッケージを2個作成する)、人為的あるいは機械的要因に起因する断糸を除き、その間に発生した断糸回数を記録し、(断糸) 回数/Tonで仮撚加工断糸とした。

#### (14) (L\* - b\*) 値

ポリエステル繊維を12ゲージ丸編機で30cm長の筒編みとし、ミノルタ株式会社製ハンター型色差計CR-200を用い、L\*値、b\*値を測定し、その差を(L\* - b\*) 値とした。

### 【0066】

#### [実施例1]

エチレングリコール919gと酢酸10gを混合撹拌した中に、チタンテトラブトキシド71gを添加し、チタン化合物のエチレングリコール溶液(透明)を得た。次にエチレングリコール656gを100℃に過熱撹拌中にモノラウリルホスフェートを34.5g添加し、加熱混合撹拌して溶解し、透明な溶液を得た。

### 【0067】

引き続き、両溶液を100℃に攪拌混合し全量を添加後から100℃の温度で1時間攪拌保持し、白濁状態溶液を得た。この時の両溶液の配合量比は、チタン原子を基準として、リン原子のモル比率が2.0に調整されたものとなっていた。得られた白色析出物を濾別し、水洗乾燥し重合触媒とした。

#### 【0068】

225部のオリゴマーが滞留する反応器内に、攪拌下、窒素雰囲気中で255℃、常圧下に維持された条件下に、179部の高純度テレフタル酸と95部のエチレングリコールとを混合して調製されたスラリーを一定速度供給し、反応で発生する水とエチレングリコールを系外に留去ながら、エステル化反応を4時間し反応を完結させた。この時のエステル化率は、98%以上で、生成されたオリゴマーの重合度は、約5～7であった。

#### 【0069】

このエステル化反応で得られたオリゴマー225部を重縮合反応槽に移し、重縮合触媒として、上記で作成した「TP1-2.0触媒」を3.34部投入した。引き続き系内の反応温度を255から280℃、また、反応圧力を大気圧から60Paにそれぞれ段階的に上昇及び減圧し、反応で発生する水、エチレングリコールを系外に除去しながら重縮合反応を行った。

#### 【0070】

重縮合反応の進行度合いを、系内の攪拌翼への負荷をモニターしながら確認し、所望の重合度に達した時点で、反応を終了した。その後、系内の反応物を吐出部からストランド状に連続的に押し出し、冷却、カッティングして、約3mm程度の粒状ペレットを得た。得られたポリエチレンテレフタレートは固有粘度が0.64であった。

#### 【0071】

次にこのチップを乾燥し、スクリー式押出機を装備した溶融紡糸設備にて溶融し、315℃に保たれたスピンプロックに導入し、紡糸パックで濾過し、直径0.15mmの円形吐出孔が288個穿設された紡糸口金から、吐出量39g/min量で吐出した。

#### 【0072】

次いで、吐出されたポリマー流を、紡糸口金面から 30 mm の間の雰囲気<sup>§</sup>が 230℃ に保たれたホットゾーンを通過せしめ、クロスフロー式紡糸筒からの 25℃ の冷却風で冷却し、紡糸口金面から 420 mm の位置（集束長）に設置されたメタリングノズル式給油ガイドで油剤を付与しつつ、フィラメント束として集束し、表面速度 3000 m/分 で回転している 1 対（2 個）のゴデットローラーで引き取り、ワインダーにて巻き取り、複屈折率が 0.045、密度が 1.345 のポリエステル繊維（130 d t e x / 288 f i l a m e n t s）を得た。

#### 【0073】

この際、口金異物の高さは、紡糸 3 日後が 2.0  $\mu$ m、9 日後でも 2.8  $\mu$ m であり、紡糸断糸が 0.1 回/日・錘と極めて少なかった。また、得られたポリエステル繊維は、毛羽が 0.01 個/10<sup>6</sup>m 以下であり、（L<sup>\*</sup>-b<sup>\*</sup>）値が 95.6 であった。

#### 【0074】

該ポリエステル繊維を、帝人製機（株）製 HTS-15V 延伸仮撚加工機（1.04 m の非接触スリットヒーター装備）に掛け、先ず未延伸ポリエステル糸を解舒しつつ、交絡度が 65 となるようにエアーノズルを通して空気交絡を施した。引き続き、硬度 90 度、厚み 9 mm、直径 58 mm のウレタンディスクを 3 軸に配列した摩擦仮撚ディスクユニットに、該ディスクの回転軸に対し、糸条の走行角度が 40 度となるように糸条を走行させ、撚数×仮撚加工糸繊度<sup>1/2</sup>（d t e x）= 30000、走行フィラメント糸条温度 206℃（T<sub>g</sub> より 133℃ 高い）、ヒーター内滞留時間 0.089 s e c. および延伸倍率 1.58 の条件で延伸同時仮撚加工を施し、仮撚加工糸仕上げ油剤（主成分：鉱物油 90%）を繊維重量基準で 1.8 重量% 付着させ、0.18 c N / d t e x の巻取張力をかけ、700 m / m i n の速度で仮撚加工糸（83.5 d t e x / 288 f i l a m e n t s、単糸繊度 0.29 d t e x）パッケージとして巻き取った。

#### 【0075】

この際、仮撚加工断糸回数は 2.2 回/T o n であった。また、得られた仮撚加工糸は、全撚縮率 T C（%）が 3.1、破断強度が 3.2 c N / d t e x、伸度が 26.5%、毛羽が 0.01 個/10<sup>6</sup>m であり、（L<sup>\*</sup>-b<sup>\*</sup>）値が 94.



5であった。

#### 【0076】

##### 〔比較例1〕

3酸化アンチモン ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) を重合触媒として、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとを常法にて重縮合し、固有粘度0.630のポリエチレンテレフタレートを得た。

#### 【0077】

該ポリエチレンテレフタレートをペレット状となし、実施例1と同じ方法、条件で熔融紡糸を行い、130 d t e x / 288 f i l a m e n t s のポリエステル繊維（部分配向糸）を製造した。

#### 【0078】

本例においては、紡糸時間の経過にともない口金異物が急速に成長し、吐出糸条の屈曲、ピクツキおよび旋回が増加するに従い、紡糸断糸の急激な増加が認められた。なお、紡糸3日後、口金異物の高さが28.0  $\mu\text{m}$  となり、紡糸断糸が16.0回/日・鍾紡と多発し、正常な紡糸操作が困難となって、運転を中止した。また、得られたポリエステル繊維は、毛羽が0.06個/10<sup>6</sup>mであり、( $L^* - b^*$ ) 値が91.7であった。

#### 【0079】

得られたポリエステル未延伸糸（部分配向糸）パッケージを、実施例1と同じ方法、条件で延伸仮撚加工を行い84 d t e x / 288 f i l a m e n t s の仮撚加工糸を得た。

#### 【0080】

この際、仮撚加工断糸回数は8.3回/T o n であった。また、得られた仮撚加工糸は、全捲縮率TC (%) が3.0、破断強度が3.5 c N / d t e x、伸度が25.8%、毛羽が0.82個/10<sup>6</sup>mであり、( $L^* - b^*$ ) 値が90.9であった。

#### 【0081】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、色調に優れ、安定した延伸仮撚加工が可能なポリエステル織

維を提供することができる。このため、かかるポリエステル繊維からは、毛羽がほとんどなく、色調にも優れた、極めて品質の高い仮撚加工糸を得ることができ、該加工糸は、高級衣料、インテリアなどの用途に好ましく用いることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

本発明で用いる延伸仮撚加工機の一実施態様を示した模式図。

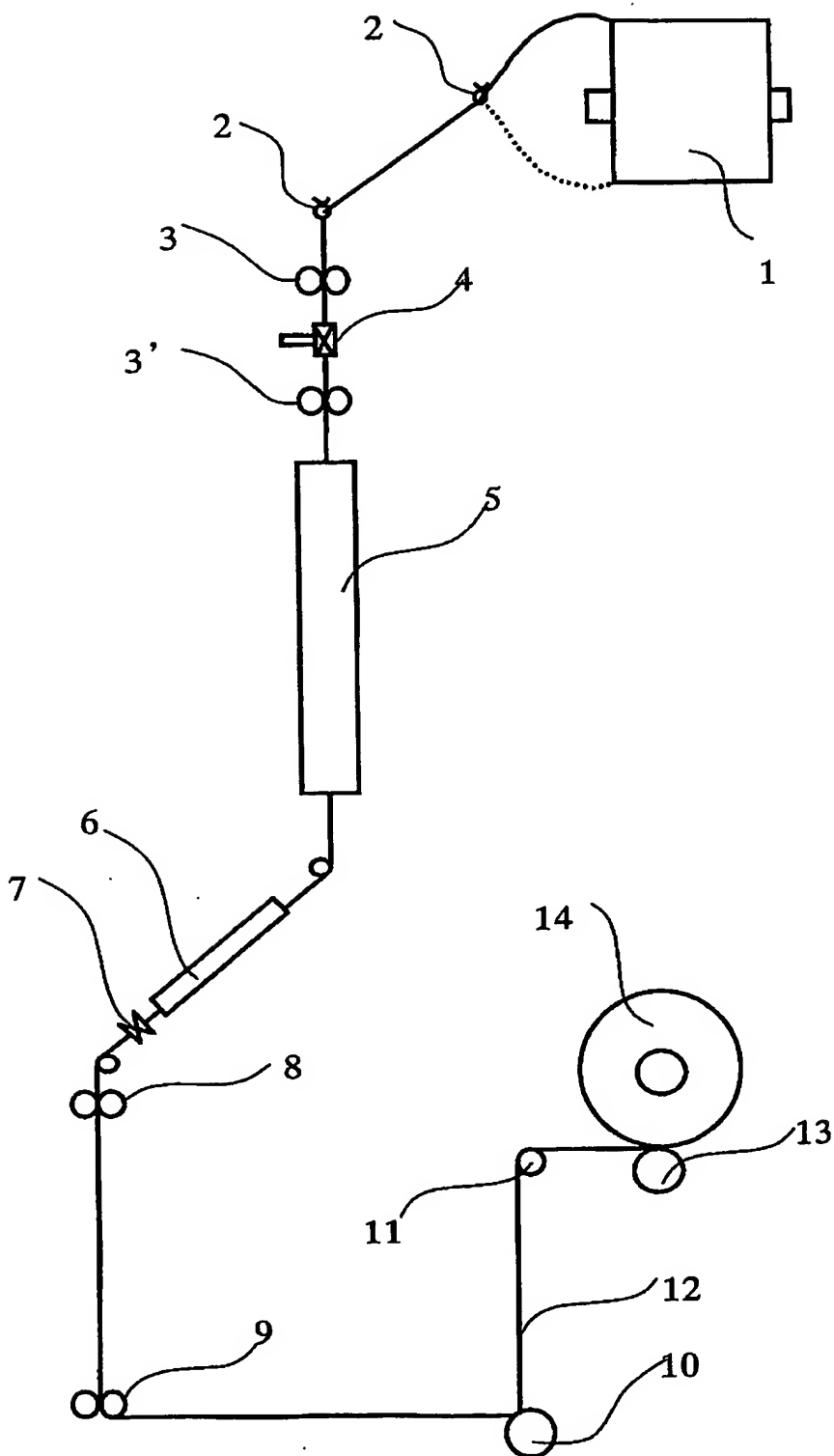
##### 【符号の説明】

- 1 : 未延伸糸パッケージ
- 2 : 糸ガイド
- 3、3' : フィードローラー
- 4 : インターレースノズル
- 5 : 延伸仮撚ヒーター
- 6 : 冷却プレート
- 7 : 摩擦仮撚型ディスクユニット
- 8 : 第 1 デリベリーローラー
- 9 : 第 2 デリベリーローラー
- 10 : 油剤アプリーケーター
- 11 : 糸導ガイド
- 12 : 巻取張力測定位置
- 13 : 巻取ローラー
- 14 : 延伸仮撚加工糸パッケージ

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 色調に優れ、安定した延伸仮撚加工が可能であり、毛羽のない極めて品質の高い仮撚加工糸が得られるポリエステル繊維を提供する。

【解決手段】 ポリエステルを溶融紡糸して引き取られた、単糸繊度が0.1～1.0 d t e xである繊維において、該ポリエステルを、特定のチタン化合物とリン化合物との反応生成物からなる触媒の存在下に重縮合して得られるポリエステルとする。

【選択図】 なし

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）  
【整理番号】 8161C  
【提出日】 平成15年11月11日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【事件の表示】  
    【出願番号】 特願2003- 8161  
【承継人】  
    【識別番号】 302011711  
    【氏名又は名称】 帝人ファイバー株式会社  
【承継人代理人】  
    【識別番号】 100099678  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 三原 秀子  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 登記簿謄本 1  
    【援用の表示】 特願 2 0 0 2 - 3 4 6 8 5 7 の出願人名義変更届（一般承継）に  
                    添付のものを援用する。  
    【物件名】 会社分割承継証明書 1  
    【援用の表示】 特願 2 0 0 3 - 0 0 5 5 6 1 の出願人名義変更届（一般承継）に  
                    添付のものを援用する。  
【包括委任状番号】 0203437

特願 2003-008161

出願人履歴情報

識別番号

[000003001]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住 所  
氏 名

1990年 8月28日  
新規登録  
大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号  
帝人株式会社

特願 2003-008161

出願人履歴情報

識別番号

[302011711]

1. 変更年月日

2002年 2月25日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区南本町一丁目6番7号

氏 名

帝人ファイバー株式会社